

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-097429  
 (43)Date of publication of application : 11.04.1995

(51)Int.Cl. C08G 18/50  
 C08J 9/02  
 C08J 9/14  
 // (C08G 18/50  
 C08G101:00 )  
 C08L 75:04

(21)Application number : 06-183482 (71)Applicant : TAKEDA CHEM IND LTD  
 (22)Date of filing : 04.08.1994 (72)Inventor : TANKE YOSHIHIKO  
 IDOMOTO MASAYOSHI  
 KAWAHARA YASUO

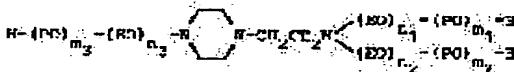
(30)Priority  
 Priority number : 05196191 Priority date : 06.08.1993 Priority country : JP

**(54) NEW POLYOL COMPOSITION AND PRODUCTION OF RIGID POLYURETHANE FOAM BY USING SAME**

**(57)Abstract:**

**PURPOSE:** To produce a low-density rigid polyurethane foam having improved properties including excellent heat-insulation properties and excellent dimensional stability at good foaming efficiency without using any trichlorofluoromethane as the blowing agent.

**CONSTITUTION:** The title composition comprises an N-aminoethylpeperazine/ alkylene oxide adduct of the formula (wherein EO is an oxyethylene group; PO is an oxypropylene group; n1, n2, and n3 are each the number of moles of oxyethylene groups added, n1+n2+n3=2.0-3.5; m1, m2 and m3 are each the number of moles of oxypropylene groups added; and m1+m2+m3=3.0-6.0). A rigid polyurethane foam is obtained by reacting a polyol component containing the above polyol composition with an organic polyisocyanate component in the presence of a blowing agent.



**LEGAL STATUS**

[Date of request for examination] 17.07.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than dismissal the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application] 27.07.2004

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (JP)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平7-97429

(43)公開日 平成7年(1995)4月11日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
C 08 G 18/50	NEE			
C 08 J 9/02	CFF	9268-4F		
9/14	CFF	9268-4F		
// (C 08 G 18/50 101:00)				

審査請求 未請求 請求項の数13 O L (全 14 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号	特願平6-183482	(71)出願人	000002934 武田薬品工業株式会社 大阪府大阪市中央区道修町四丁目1番1号
(22)出願日	平成6年(1994)8月4日	(72)発明者	垣ヶ 良彦 大阪府堺市城山台1丁29番3号
(31)優先権主張番号	特願平5-196191	(72)発明者	井戸本 雅義 大阪府箕面市如意谷3丁目7番H-204号
(32)優先日	平5(1993)8月6日	(72)発明者	河原 康雄 大阪府高槻市城南町4丁目26番6号
(33)優先権主張国	日本 (JP)	(74)代理人	弁理士 牧野 逸郎

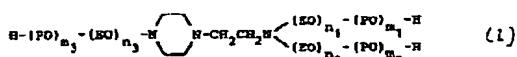
(54)【発明の名称】 新規なポリオール組成物及びそれを用いる硬質ポリウレタンフォームの製造方法

(57)【要約】 (修正有)

【目的】発泡剤として、トリクロロフルオロメタンを用いることなく、高い断熱性やすぐれた寸法安定性ほか改善された物性を有する低密度の硬質ポリウレタンフォームを発泡効率よく製造する方法を提供する。

【構成】本発明によるポリオール組成物は、一般式

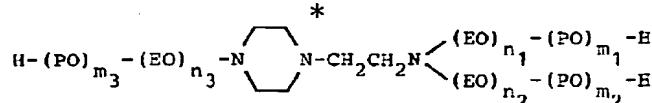
(I)



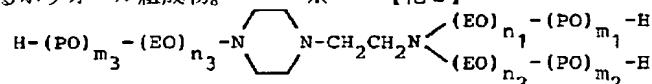
(式中、EOはオキシエチレン基を示し、POはオキシプロピレン基を示し、 $n_1$ 、 $n_2$ 及び $n_3$ は、オキシエチレン基の平均付加数を示し、 $n_1 + n_2 + n_3 = 2.0 \sim 3.5$ の範囲であり、 $m_1$ 、 $m_2$ 及び $m_3$ は、オキシプロピレン基の平均付加数を示し、 $m_1 + m_2 + m_3 = 3.0 \sim 6.0$ の範囲である。)で表わされるN-アミノエチルビペラジンへのアルキレンオキサイド付加物からなる。製造方法は、上記ポリオール組成物を含むポリオール成分と有機ポリイソシアネート成分とを発泡剤の存在下に反応させることを特徴とする。

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項1】一般式(1)



(式中、EOはオキシエチレン基を示し、POはオキシプロピレン基を示し、 $m_1$ 、 $n_2$ 及び $n_3$ は、オキシエチレン基の平均付加数を示し、 $m_1+n_2+n_3=2.0\sim3.5$ の範囲であり、 $m_1$ 、 $m_2$ 及び $m_3$ は、オキシプロピレン基の平均付加数を示し、 $m_1+m_2+m_3=3.0\sim6.0$ の範囲である。)で表わされるN-アミノエチルピペラジンへのアルキレンオキサイド付加物からなるポリオール組成物。



(式中、EOはオキシエチレン基を示し、POはオキシプロピレン基を示し、 $m_1$ 、 $n_2$ 及び $n_3$ は、オキシエチレン基の平均付加数を示し、 $m_1+n_2+n_3=2.0\sim3.5$ の範囲であり、 $m_1$ 、 $m_2$ 及び $m_3$ は、オキシプロピレン基の平均付加数を示し、 $m_1+m_2+m_3=3.0\sim6.0$ の範囲である。)で表わされるN-アミノエチルピペラジンへのアルキレンオキサイド付加物からなるポリオール組成物を含むポリオール成分と有機ポリイソシアネート成分とを発泡剤の存在下に反応させることを特徴とする硬質ポリウレタンフォームの製造方法。

【請求項5】N-アミノエチルピペラジンへのアルキレンオキサイド付加物からなるポリオール組成物の水酸基価が300~430mgKOH/gである請求項4記載の硬質ポリウレタンフォームの製造方法。

【請求項6】ポリオール成分がN-アミノエチルピペラジンへのアルキレンオキサイド付加物からなるポリオール組成物を10~40重量%の範囲で含む請求項4記載の硬質ポリウレタンフォームの製造方法。

【請求項7】ポリオール成分の水酸基価が300~700mgKOH/gの範囲にある請求項4記載の硬質ポリウレタンフォームの製造方法。

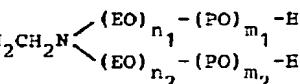
【請求項8】発泡剤が水素原子を有するクロロフルオロカーボン、水素原子を有するフルオロカーボンおよびパーフルオロカーボンよりなる群から選ばれる少なくとも1種の代替フロンである請求項4記載の硬質ポリウレタンフォームの製造方法。

【請求項9】発泡剤が水素原子を有するクロロフルオロカーボン、水素原子を有するフルオロカーボンおよびパーフルオロカーボンよりなる群から選ばれる少なくとも1種の代替フロンと水との混合物である請求項4記載の硬質ポリウレタンフォームの製造方法。

【請求項10】発泡剤が1,1-ジクロロ-1-フルオロエタンである請求項4記載の硬質ポリウレタンフォームの製造方法。

【請求項11】発泡剤が1,1-ジクロロ-1-フルオロ

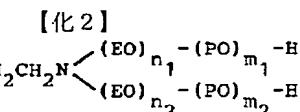
## \*【化1】



※【請求項2】水酸基価が300~430mgKOH/gである請求項1記載のポリオール組成物。

【請求項3】硬質ポリウレタンフォームの製造において、ポリオールとして用いるための請求項1又は2記載のポリオール組成物。

## 【請求項4】一般式(1)



エタンと水との混合物である請求項4記載の硬質ポリウレタンフォームの製造方法。

【請求項12】ポリオール成分100重量部に対して、1,1-ジクロロ-1-フルオロエタン15~40重量部と水1.0~3.0重量部とを発泡剤として用いる請求項4記載の硬質ポリウレタンフォームの製造方法。

【請求項13】ポリイソシアネート成分がポリメチレンポリフェニルポリイソシアネートである請求項4記載の硬質ポリウレタンフォームの製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、硬質ポリウレタンフォームの製造において、ポリオール組成物として好適に用いることができる新規なアルキレンオキサイド付加物と、そのようなポリオール組成物をポリオール成分の一部として用いる硬質ポリウレタンフォームの製造方法に關し、詳しくは、N-アミノエチルピペラジンへのアルキレンオキサイド付加物からなる新規なポリオール組成物と、そのようなポリオール組成物をポリオール成分の一部として用いる一方、特定フロンであるトリクロロフルオロメタンを発泡剤として用いることなく、且つ、その代替フロンの使用量を低減しつつ、高い断熱性ほか改善された物性を有する硬質ポリウレタンフォームを製造する方法とに関する。

## 【0002】

【従来の技術】硬質ポリウレタンフォームは、すぐれた断熱材として有用であり、成形性や加工性にもすぐれているところから、電気冷蔵庫の断熱をはじめ、ビル、低温倉庫、貯蔵タンク、冷凍船、配管等の断熱に至るまで、広い分野に用いられている。従来、このような硬質ポリウレタンフォームを製造するには、ポリオール成分、触媒、整泡剤及び発泡剤を主成分とするA成分と、有機ポリイソシアネート成分を主成分とするB成分とを混合反応させ、発泡プロセスと硬化プロセスとを平行して進行させて、フォームを形成するワンショット法が一

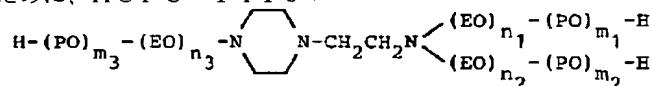
般に用いられている。

【0003】このような硬質ポリウレタンフォームの製造において、発泡剤としては、従来、主として、特定フロンの一つであるトリクロロモノフルオロメタン（以下、R-11という。）が用いられており、また、水も、有機ポリイソシアネートと反応して、二酸化炭素を発生するところから、化学的発泡剤として、R-11とよく併用されている。しかし、上記R-11に代表される特定フロンといわれる従来のフロンは、化学的に安定であつて、成層圏まで拡散して、オゾン層を破壊することが知られており、重大な環境破壊の原因をなすとして、最近、その使用が規制され、或いは禁止されるに至っている。

【0004】そこで、近年、R-11のような特定フロンに代わる発泡剤、即ち、代替フロンについて、鋭意研究が行なわれており、例えば、一部では、R-11に代えて、発泡剤をすべて水に置き換えることも研究されている。しかし、このように水のみを発泡剤として用いて得られるポリウレタンフォームは、セル内のガスがすべて炭酸ガスであるので、断熱性が低く、しかも、炭酸ガスは、ポリウレタンフォームのセル壁を拡散し、外部に漏れ出して、セルの内圧が経時に低下し、フォームが収縮する。このような問題に対処するために、ポリウレタンフォームの密度を高めることは、ある程度は有用であるものの、それでも、経時的な断熱性の低下は免れない。

【0005】一方、代替フロンとして、近年、オゾン破壊の度合いの小さいジクロロトリフルオロエタン（HFC-123）やジクロロフルオロエタン（HFC-141b）が開発されているが、HFC-123は、その毒性のために、実用はほぼ不可能であるとみられており、僅かに、HFC-141bのみが、その実用化が有望であるとみられている。

【0006】しかし、R-11は沸点が23℃であり、HFC-141bは沸点が32℃であり、沸点差が大きく、更に、HFC-141bは、硬質ポリウレタンフォームの製造に用いる有機ポリイソシアネートやポリオールへの溶解力も大きいために、HFC-141b\*



【0012】（式中、EOはオキシエチレン基を示し、POはオキシプロピレン基を示し、 $m_1$ 、 $n_2$ 及び $n_3$ は、オキシエチレン基の平均付加数を示し、 $m_1 + n_2 + n_3 = 2.0 \sim 3.5$ の範囲であり、 $m_1$ 、 $n_2$ 及び $m_3$ は、オキシプロピレン基の平均付加数を示し、 $m_1 + n_2 + m_3 = 3.0 \sim 6.0$ の範囲である。）で表わされるN-アミノエチルビペラジンへのアルキレンオキサイド付加物からなることを特徴とする。

【0013】特に、本発明によるこのようなポリオール

\*を発泡剤として用いる方法は、R-11を発泡剤として用いる従来の硬質ポリウレタンフォームの製造と比較して、流動性の低下、得られるフォームの寸法安定性の低下等、種々の問題がある。他方、HFC-141bは、価格が比較的高いために、その使用量を低減することは、経済的にも、環境保護の観点からも望ましいことである。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明者らは、従来の

10 硬質ポリウレタンフォームの製造における上述のような問題を解決するために鋭意研究した結果、ポリオール成分の一部として、N-アミノエチルビペラジンへのアルキレンオキサイド付加物からなる新規なポリオール組成物を用いると共に、発泡剤として、特定フロンであるトリクロロフルオロメタンに代えて、代替フロンを用いることによって、その量を低減しながら、高い断熱性やすぐれた寸法安定性ほか改善された物性を有する硬質ポリウレタンフォームを発泡効率よく製造することができるを見出して、本発明に至つたものである。

20 【0008】従つて、本発明は、硬質ポリウレタンフォームの製造においてポリオール組成物として好適に用いることができる新規なアルキレンオキサイド付加物と、そのようなポリオール組成物をポリオール成分の一部として用いる硬質ポリウレタンフォームの製造方法を提供することを目的とする。

【0009】特に、本発明は、そのようなポリオール組成物をポリオール成分の一部として用いる一方、特定フロンの一つであるトリクロロフルオロメタンを発泡剤として用いることなく、且つ、その代替フロンの使用量を低減しつつ、高い断熱性ほか改善された物性を有する硬質ポリウレタンフォームを製造する方法を提供することを目的とする。

【0010】

【課題を解決するための手段】本発明による新規なポリオール組成物は、一般式（I）

【0011】

【化3】

組成物は、硬質ポリウレタンフォームを製造するためのポリオール成分として好適に用いることができる。

【0014】一般に、活性水素を有する化合物を開始剤として、これにアルキレンオキサイドを付加することによつて、アルキレンオキサイド付加物を得ることができることは、既に知られている。

【0015】本発明によるN-アミノエチルビペラジンへのアルキレンオキサイド付加物からなるポリオール組成物も、同様にして得ることができる。即ち、先ず、N

一アミノエチルビペラジン1モル部に対して、エチレンオキサイドを2.0～3.5モル部の割合にて付加させ（このエチレンオキサイドが前記一般式（I）におけるオキシエチレン基を形成し、その平均付加数が式中に $n_1$ 、 $n_2$ 及び $n_3$ で表わされている。）、次いで、プロピレンオキサイドを3.0～6.0モル部の割合にて付加させる（このプロピレンオキサイドが前記一般式（I）におけるオキシプロピレン基を形成し、その平均付加数が式中に $m_1$ 、 $m_2$ 及び $m_3$ で表わされている。）ことによつて、本発明によるN-アミノエチルビペラジンへのアルキレンオキサイド付加物からなるポリオール組成物を得ることができる。

【0016】より詳しくは、先ず、N-アミノエチルビペラジンに100～120℃の温度にて所定量のエチレンオキサイドを反応させる。この反応は、無触媒下に進行するが、必要に応じて、触媒を用いてもよい。このようにして、所定量のエチレンオキサイドを反応させた後、触媒として、好ましくは、水酸化カリウムのフレークを最終生成物量に対して、0.1～0.4重量%程度用いて、プロピレンオキサイドを100～120℃の温度で反応させる。N-アミノエチルビペラジンに反応させるべきエチレンオキサイド及びプロピレンオキサイドの使用量は、目的とする最終製品の分子量又は水酸基価による。

【0017】このようにして、分子量又は水酸基価の設定に応じてエチレンオキサイドとプロピレンオキサイドとを順次、N-アミノエチルビペラジンに付加させた後、得られた反応混合物にシユウ酸、希硫酸、リン酸等の酸を加えるか、又は合成ケイ酸マグネシウムのようなアルカリ吸着剤を加えるか、又はこれらの両方の操作を併用して行なうことによつて、反応混合物中の触媒の水酸化カリウムを失活させた後、不溶分を濾過によつて除去し、次いで、減圧又は不活性ガスのバーリング等によつて、反応混合物中の水分を除去する。通常は、水分の含量を0.10%以下にまで脱水するのが好ましい。

【0018】通常、このようにして得られたN-アミノエチルビペラジンへのエチレンオキサイド及びプロピレンオキサイド付加物を安定して取り扱うことができるよう、これにBHT（2,6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェノール）を少なくとも500～1000ppm程度加える。

【0019】本発明による硬質ポリウレタンフォームの製造方法は、前記一般式（I）で表わされるN-アミノエチルビペラジンへのアルキレンオキサイド付加物からなるポリオール組成物を含むポリオール成分と有機ポリイソシアネート成分とを発泡剤の存在下に反応させることを特徴とする。

【0020】N-アミノエチルビペラジンを開始剤とし、これにプロピレンオキサイドを付加してなるN-アミノエチルビペラジンへのプロピレンオキサイド付加物

をポリオール成分の一部として用いて、発泡剤の存在下にこれを有機ポリイソシアネート成分と反応させて、硬質ポリウレタンフォームを得る方法は、既に、米国特許第3,251,788号に記載されているように知られている。

【0021】しかし、上記N-アミノエチルビペラジンへのプロピレンオキサイド付加物に代えて、前述したように本発明に従つてエチレンオキサイドとプロピレンオキサイドとを順次に付加させてなる付加物（ポリオール組成物）をポリオール成分の一部として用いることによつて、発泡効率を格段に改善することができ、しかも、発泡剤として、特定フロンであるトリクロロフルオロメタンを用いず、代替フロンを用いて、好ましくは、水と少量の代替フロンとを用いて、より低密度のフォームを得ることができる。

【0022】更に、本発明によれば、N-アミノエチルビペラジンへのプロピレンオキサイド付加物に代えて、エチレンオキサイドとプロピレンオキサイドとをN-アミノエチルビペラジンに順次に付加させてなる付加物（ポリオール組成物）をポリオール成分の一部として用いることによつて、反応性の制御が容易であつて、得られる硬質ポリウレタンフォームは湿熱寸法安定性にすぐれる。

【0023】このようにして、本発明によれば、発泡剤として、代替フロンの使用量を低減し、少量を用いることによつて、高い断熱性やすぐれた寸法安定性ほか改善された物性を有する硬質ポリウレタンフォームを発泡効率よく得ることができる。また、スプレー発泡の成形性にもすぐれる。

【0024】上述したようなエチレンオキサイドとプロピレンオキサイドとをN-アミノエチルビペラジンに順次に付加させてなる付加物（ポリオール組成物）をポリオール成分の一部として用いる本発明による硬質ポリウレタンフォームの製造方法において、N-アミノエチルビペラジン1モル部へのエチレンオキサイドの付加量が2.0モル部よりも少ないとときは、発泡効率を有効に向上させることができず、他方、3.5モル部を超えるときは、このようにエチレンオキサイドを付加させた後、プロピレンオキサイドを付加させて得られるN-アミノエチルビペラジンへのアルキレンオキサイド付加物（ポリオール組成物）の水酸基価が低すぎることとなり、所要の強度を有する硬質フォームを得ることができない。

【0025】他方、N-アミノエチルビペラジン1モル部へのプロピレンオキサイド付加量が3.0モル部よりも少ないとときは、最終的に得られる付加物（ポリオール組成物）の分子末端にアミノ基や第1級水酸基が多く残存するようになり、硬質ポリウレタンフォームの製造において、反応性の制御が困難となるのみならず、スプレー発泡した場合には、得られるフォームに層間剥離等の問題が生じる。更に、スコーチが発生することもある。他方、プロピレンオキサイドの付加量が6.0モル部よりも

多いときは、得られる付加物（ポリオール組成物）の水酸基価が低すぎることとなり、所要の強度を有する硬質フォームを得ることができない。

【0026】本発明において、N-アミノエチルピペラジンへのアルキレンオキサイド付加物（ポリオール組成物）は、好ましくは、先ず、N-アミノエチルピペラジン1モル部にエチレンオキサイド2.5～3.0モル部を付加させ、次いで、プロピレンオキサイド3.5～6.0モル部を付加させてなる付加物である。

【0027】本発明において、N-アミノエチルピペラジンへのアルキレンオキサイド付加物からなるポリオール組成物は、上述したエチレンオキサイド及びプロピレンオキサイドの付加量、即ち、その構造から、その水酸基価は、430mg KOH/g以下の範囲にある。しかし、水酸基価の下限は、300mg KOH/gであることが望ましい。水酸基価が300mg KOH/gよりも小さいときは、所要の強度を有する硬質フォームを得ることができない。このように、水酸基価が300～430mg KOH/gの範囲にあるN-アミノエチルピペラジンへのアルキレンオキサイド付加物からなるポリオール組成物は、平均分子量からいえば、350～561の範囲にある。

【0028】更に、本発明においては、上記N-アミノエチルピペラジンへのアルキレンオキサイド付加物からなるポリオール組成物は、用いるポリオール成分において、10～40重量%の範囲で用いられる。ポリオール成分において、N-アミノエチルピペラジンへのアルキレンオキサイド付加物からなるポリオール組成物が10重量%よりも少ないときは、前述した種々の目的を達成することができず、他方、40重量%を超えるときは、反応の制御が困難である。

【0029】ポリオール成分において、上記第1のポリオールとしてのN-アミノエチルピペラジンへのアルキレンオキサイド付加物からなるポリオール組成物と共に用いる第2のポリオールは、どのようなものでもよいが、しかし、本発明においては、第2のポリオールは、用いるポリオール成分が全体として300～700mg KOH/gの範囲の水酸基価を有するような水酸基価を有することが好ましい。ポリオール成分の水酸基価が全体として300mg KOH/gよりも小さいときは、得られる硬質フォームが所要の強度をもたず、他方、700mg KOH/gを超えるときは、得られる硬質フォームが脆く、また、接着性も低下する。

【0030】上記第2のポリオールの好ましい例として、分子内に2つ以上の活性水素を有する多官能、好ましくは、3～6官能の有機化合物の1種又は2種以上にエチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、ブチレンオキサイド等のアルキレンオキサイド又はこれらの混合物を付加して得られる水酸基価300～800mg KOH/gのポリエーテルポリオールを挙げることができ

る。上記多官能の有機化合物としては、例え、グリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトリル、ジグリセリン、メチルグルコシド、ショ糖、ソルビトール等の多価アルコールや、エチレンジアミン等の脂肪族多価アミン、o-、m-トリレンジアミン等の芳香族多価アミンや、トリエタノールアミン等のようなアルカノールアミンを挙げることができる。

【0031】本発明において、有機ポリイソシアネート成分としては、クルードMDI、クルードTDI、TDI-ブレボリマーや、これらの混合物を用いることができるが、特に、クルードMDI、即ち、ポリメチレンボリフェニルポリイソシアネートを70重量%以上の範囲で含むものが好ましく用いられる。上記クルードMDIとしては、例え、ルプラネットM-12S、ルプラネットM-20S（武田バーディッシュウレタン工業製）、PAPI-135（三菱化成ダウ製）、スマッシュル44V-10、スマッシュル44V-20（住友バイエルウレタン製）、ミリオネットMR-100、ミリオネットMR-200（日本ポリウレタン工業製）等の市販品を好適に用いることができる。

【0032】本発明においては、このような有機ポリイソシアネート成分は、ポリオール成分に対して、イソシアネート指数が85～150の範囲で用いられる。イソシアネート指数は、〔実際に用いた有機ポリイソシアネートの量/ヒドロキシル化合物（ポリオール）（と、もしあれば水と）の活性水素との反応に必要な有機ポリイソシアネートの計算量〕×100で定義される。イソシアネート指数が85よりも小さいときは、得られる硬質ポリウレタンフォームの寸法安定性に劣り、他方、150を超えるときは、製造時、スコーチが生じたり、或いは得られる硬質フォームが脆くなる。

【0033】次に、本発明において、R-11で代表される特定フロンの代替物として用いる代替フロンとしては、水素原子を有するクロロフルオロカーボン（クロロフルオロ炭素）（即ち、好ましくは1～2の炭素のクロロフルオロアルカン）、水素原子を有するフルオロカーボン（フルオロ炭素）（即ち、好ましくは2～4の炭素のフルオロアルカン）、又はペーフルオロカーボン（ペーフルオロ炭素）（即ち、好ましくは2～6の炭素のペーフルオロアルカン）を挙げることができる。これらの化合物は、すべて低い沸点を有し、揮発性である。

【0034】従つて、このような代替フロンとして、例え、HCFC-141b、HCFC-123（1,1-ジクロロ-2,2,2-トリフルオロエタン、沸点27.5℃）、HCFC-142b（1-クロロ-1,1-ジフルオロエタン、沸点-9.7℃）、HCFC-22（クロロジフルオロメタン、沸点-40.8℃）、HFC-134a（1-フルオロ-2,2,2-トリフルオロエタン、沸点-26.3℃）等を挙げることができる。特に、本発明においては、これらのなかでも、HCFC-141bが好

ましくが用いられる。上記のほか、脂肪族や脂環式炭化水素、例えば、n-ベンタン、シクロヘキサン、イソペニタン等やこれらの混合物や、二塩化メチレンも発泡剤として用いることができる。

【0035】本発明において、上記した代替フロンの使用量は、目的とするフォームの密度によって定められるが、例えば、HFC-141bについては、用いるポリオール混合物100重量部に対して、通常、10~60重量部の範囲で用いられる。また、HFC-22等、常温で気体の化合物は、用いるポリオール混合物100重量部に対して、通常、20重量以下の範囲である。

【0036】本発明において、好ましくは、上記代替フロンは、水と併用される。上記した代替フロンのうち、HFC-141bは、本発明において、特に好ましいものの一つであるが、しかし、これは高価であるので、その使用量を低減することが望ましい。他方、上記代替フロンと共に水を発泡剤として併用することは、フォームのセル内に炭酸ガスとHFC-141bとが併存することとなり、フォームの製造に際して、発泡反応の後、室温付近では、セル内のHFC-141bは凝縮するので、得られたフォームのセル内圧は低下するが、炭酸ガスは、一層の低温まで気体状態であるので、それ以上の内圧低下を免れることができる。

【0037】一般に、得られるフォームの寸法安定性は、骨格強度とセル内外の圧力差に依存するが、発泡剤として、上記代替フロンと水とを併用すれば、セル内に炭酸ガスが存在する分だけ、フォーム製造時と得られたフォームを室温付近まで冷却したときとのセルの内外の圧力差が小さく、従つて、寸法安定性が改善されることとなる。このように、本発明においては、得られるフォームの物性上ののみならず、経済上の観点からも、代替フロンと水とを発泡剤として併用することが有利である。

【0038】上述したように、水を発泡剤として、代替フロン、特に、HFC-141bと併用する場合には、ポリオール成分100重量部に対して、HFC-141bを15~40重量部、水を1.0~3.0重量部の範囲で用いるのが好ましい。発泡剤としての水の量がポリオール成分100重量部に対して、1.0重量部よりも少ないとときは、発泡効率が十分に改善されず、他方、3.0重量部を超えるときは、得られる硬質フォームのセル中の炭酸ガスの拡散による寸法安定性の低下のおそれがある。

【0039】本発明においては、硬質ポリウレタンフォームの製造に際して、触媒や整泡剤を用いてもよい。触媒としては、従来より知られている触媒であれば、特に限定されるものではないが、通常、アミン系触媒として知られているアミン類が好ましく用いられる。このようなアミン類としては、例えば、テトラメチルヘキサンジアミン(TMHDAA、カオライザーNo.1(花王製)、

トヨキャットMR(東ソー製)、ペンタメチルジエチレントリアミン(PMDETA、カオライザーNo.3(花王製)、トヨキャットDT(東ソー製)、トリエチレンジアミンのジプロピレングリコール溶液(TED A-L-33、ダブコ33LV(エアーブロダクト製)、ビス(2-ジメチルアミノエチル)エーテル(トヨキャットET(東ソー製))等を上げることができる。これら触媒は、単独にて、又は混合して用いられる。

10 【0040】更に、触媒としては、上記以外のアミン系触媒や、ここに例示しないスズ系触媒等も用いられる。特に、スプレー発泡によるフォームの製造においては、オクチル酸鉛、ジブチルスズジラウレート等の有機金属化合物を併用することが好ましい。触媒は、通常、用いるポリオール成分に基づいて、0.01~5重量%の範囲で用いられる。

【0041】また、本発明において、整泡剤としても、従来、硬質ポリウレタンフォームの製造に用いられている市販品が、特に限定されることなく、用いられる。このような整泡剤としては、例えば、B-8404、B-8407、B-8425(ゴールドシュミット社製)、F-305、F-345、F-373(信越化学(株)製)、SH-193(東レダウコーニング(株)製)、L-5420、L-5430、L-5350(日本ユニカ(株)製)等を挙げることができる。更に、上記のような硬質フォーム用の整泡剤のほかに、より活性の高い一般軟質フォーム用の整泡剤(例えば、B-8017等)を用いることができる。このような整泡剤は、本発明においては、通常、用いるポリオール混合物100重量部当たりに0.5~5重量%の範囲で用いられる。

30 【0042】更に、本発明においては、必要に応じて、難燃剤、酸化防止剤、着色剤等の添加剤を用いることができる。難燃剤としては、例えば、トリスクロロプロピルホスフェート(TCPP)が好ましく用いられる。また、ポリオールプレミックスを調製した場合、これに減粘剤を配合することもできる。このような減粘剤としては、例えば、プロピレンカーボネートを例示することができる。

40 【0043】本発明による硬質ポリウレタンフォームは、通常の方法によって得ることができる。例えば、上述したような種々の原料を均一に混合し、高圧発泡機を用いて成形発泡させればよい。本発明による硬質ポリウレタンフォームは、自由発泡フォームとして、通常、約20~50kg/m<sup>3</sup>の密度を有する。

【0044】

【発明の効果】本発明の方法によれば、以上のように、ポリオール成分と有機ポリイソシアネート成分とを発泡剤の存在下に反応させる硬質ポリウレタンフォームの製造方法において、N-アミノエチルビペラジンを開始剤とし、これに所定の順序にて所定量のエチレンオキサイ

ドとプロピレンオキサイドを付加してなる付加物からなるポリオール組成物をポリオール成分の一部として用いることによつて、発泡効率よく、低密度の硬質ポリウレタンフォームを得ることができ、かくして得られる硬質フォームは、寸法安定性にもすぐれる。更に、かかる硬質ポリウレタンフォームは、高い断熱性とすぐれた成形性とを有し、住宅、冷蔵庫等の断熱材として有用である。

## 【0045】

【実施例】以下に実施例及び比較例を挙げて本発明を説明するが、本発明はこれら実施例により何ら限定されるものではない。尚、実施例及び比較例において用いた原料は下記のとおりである。

【0046】ポリオールA：N-アミノエチルビペラジンを開始剤とし、これに最初に3モルのエチレンオキサイドを付加し、次に、3.8モルのプロピレンオキサイドを付加してなる水酸基価353mgKOH/g、粘度2900ミリパスカル・秒、分子末端に第1級水酸基を14%有するポリオールであつて、本発明で規定する範囲内にある。

ポリオールB：N-アミノエチルビペラジンを開始剤とし、これに最初に2.5モルのエチレンオキサイドを付加し、次に、3モルのプロピレンオキサイドを付加してなる水酸基価405mgKOH/g、粘度3500ミリパスカル・秒、分子末端に第1級水酸基を19%有する末端第2級水酸基を有するポリオールであつて、本発明で規定する範囲内にある。

【0047】ポリオールC：N-アミノエチルビペラジンを開始剤とし、これに5.8モルのプロピレンオキサイドを付加してなる水酸基価360mgKOH/g、粘度5500ミリパスカル・秒の末端第2級水酸基を有するポリオールであつて、本発明で規定する範囲内にない。

ポリオールD：N-アミノエチルビペラジンを開始剤とし、これに最初に3.5モルのプロピレンオキサイドを付加し、次に、2モルのエチレンオキサイドを付加してなる水酸基価415mgKOH/g、粘度3500ミリパスカル・秒の末端第2級水酸基を25%含むポリオールであつて、本発明で規定する範囲内にない。

ポリオールE：N-アミノエチルビペラジンを開始剤とし、これに4モルのエチレンオキサイドを付加してなる水酸基価551mgKOH/g、粘度5800ミリパスカル・秒のすべての末端水酸基が第1級水酸基であるポリオールであつて、本発明で規定する範囲内にない。

【0048】ポリオールF：ショ糖とグリセリンとの混合物を開始剤とし、これにプロピレンオキサイドを付加してなる水酸基価450mgKOH/g、粘度6000ミリパスカル・秒のポリオール。

ポリオールG：トリレンジアミンとトリエタノールアミンとの混合物にプロピレンオキサイドを付加してなる水酸基価460mgKOH/g、粘度5500ミリパスカル・秒のポリオール。

ル・秒のポリオール。

ポリオールH：エチレンジアミンを開始剤とし、これに4モルのプロピレンオキサイドを付加してなる水酸基価770mgKOH/g、粘度50000ミリパスカル・秒のポリオール。

ポリオールI：トリレンジアミンとトリエタノールアミンとの混合物にプロピレンオキサイドを付加してなる水酸基価455mgKOH/g、粘度10000ミリパスカル・秒のポリオール。

10 【0049】また、以下において、略号は次のものを意味する。

C T (クリームタイム)：反応液を混合し始めてから、反応混合物がクリーム状に立ち上がり始めるまでの時間(秒)をいう。

G T (ゲルタイム)：反応液を混合し始めてから、増粘が起こり、ゲル強度が始めるまでの時間(秒)をいう。

T M H D A：テトラメチルヘキサンジアミン(アミン触媒の1種)

20 T C P P：トリスクロロプロビルホスフェート  
ルプラネートM-20S：武田バーディッシュエウレタン工業(株)製ポリメチレンポリフエニルポリイソシアネート(25℃における粘度180ミリパスカル・秒(センチボイズ))。

ミリオネートMR-100：日本ポリウレタン工業(株)製ポリメチレンポリフエニルポリイソシアネート(25℃における粘度170ミリパスカル・秒(センチボイズ))。

30 【0050】更に、フォーム物性のうち、次の物性は、下記のようにして測定した。

圧縮強度：フォームの立ち上がり方向の10%圧縮時の強度を測定した。

寸法安定性：-30℃×24時間後及び/又は50℃、95%加湿×24時間後の発泡方向に平行及び垂直方向の寸法変化を測定した。

【0051】ポリオールAの製造例

加熱及び攪拌装置を備え、加圧可能である容量70リットルの反応釜にN-アミノエチルビペラジン15kgを仕込み、反応釜内を窒素置換した後、110℃に加熱し、これにエチレンオキサイド15.3kgを4時間をして、逐次反応させた。この後、1時間、熟成して、エチレンオキサイドの反応を終了させた。次いで、反応混合物に水酸化カリウムフレーク125gを加え、この後、110～120℃の温度に保持しつつ、これにプロピレンオキサイド25.6kgを4時間をして送入し、反応させた。この後、120～130℃に加熱し、1時間、熟成した。

50 【0052】次いで、シユウ酸二水和物130gを水1リットルに溶解させて、水溶液とし、これを上記得られた反応混合物に加え、触媒の水酸化カリウムを中和した

後、反応混合物を脱水した。次いで、触媒の水酸化カリウムと反応混合物に加えたシユウ酸との反応によって生成したシユウ酸カリウムを上記反応混合物からフィルタープレスにて加圧濾過し、取り除いて、ポリオールAを得た。

## 【0053】

## 元素分析値(%)

	C	H	N
実験値	60.43	10.53	8.87
計算値	60.87	10.35	8.73

(計算値は、先のオキシエチレン基の平均付加数 $n_1 + n_2 + n_3 = 3.0$ 、オキシプロピレン基の平均付加数 $m_1 + m_2 + m_3 = 3.8$ としての値である。)

## 【0054】赤外線吸収スペクトル

ポリオールAの赤外線吸収スペクトルを図1に示す。  
 1100cm<sup>-1</sup>付近 -C-O-C-の伸縮吸収バンド  
 1500cm<sup>-1</sup>付近 -C-Hの変角吸収バンド  
 2800~3000cm<sup>-1</sup>付近 -C-Hの伸縮吸収バンド

## 【0055】プロトン核磁気共鳴スペクトル

ポリオールAのプロトン核磁気共鳴スペクトルを図2に示す。

1. 1ppm付近 メチル基の3つのプロトン
2. 5ppm付近 -NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>N-基のエチレン基の4つのプロトン
2. 7ppm付近 -NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O-基の窒素に結合しているメチレン基の2つのプロトン
3. 1~3. 8ppm付近 CH<sub>2</sub>O-基の2つのプロトン
3. 9ppm付近 オキシプロピレン基のメチンプロトン

また、ポリオールAを無水トリフルオロ酢酸にてトリフルオロアセチル化してなるエステル化合物のプロトン核磁気共鳴スペクトルを図3に示す。

## 【0056】実施例I、比較例I及びII

表1に示す処方に従つて、ハンドミキシング法にて自由発泡フォームを製造した。即ち、ポリオール成分200

重量部に整泡剤、触媒、難燃剤及び発泡剤を予め混合し、液温を20±1°Cに調整して、ポリオールプレミックスとした。次に、予め液温を20±1°Cに調整したルプラネットM-20Sを上記プレミックスに加え、直ちにホモディスパーで3~5秒間攪拌した後、離型紙を折り込んだ2.5cm角の上方を開放した木製箱に注入し、ウレタンフォームを製造した。同様にして、表2及び表3に示す処方に従つて、比較例としてのウレタンフォームを製造した。上記の硬質フォームの製造において、反応性と得られたフォームの物性を表1から表3に示す。

【0057】また、実施例I、比較例I及び比較例IIについて、図4にHFC-141bの添加量と得られた自由発泡フォームの密度との関係を示す。いずれも、ポリオール成分に対して同じ割合にてHFC-141bを用いているが、実施例Iによれば、比較例I及びIIのいずれの場合よりも低密度のフォームを得ることができる。用いるポリオール成分にかかわらずに、発泡効率が同じであれば、同じ密度のフォームを得ることができるはずであるが、用いるポリオール成分によって、得られるフォームの密度に差異が生じており、この差異が発泡効率の差であり、即ち、本発明による低密度化の効果である。かくして、本発明によれば、ポリオール成分の一部として、前記N-アミノエチルビペラジンへのアルキレンオキサイド付加物を用いることによって、フォームの低密度化の効果を得ることができる。

【0058】また、比較例I-4は、密度が25.1kg/m<sup>3</sup>であるにもかかわらず、収縮が起り、寸法安定性がよくない。これに対して、実施例I-3は、密度が24.6kg/m<sup>3</sup>であつて、より低密度であるが、良好な寸法安定性を示しており、寸法安定性への寄与も明らかである。

## 【0059】

## 【表1】

	実施例 1				
	1	2	3	4	5
原料配合(重量部)					
ポリオールA	20	20	20	20	20
ポリオールF	40	40	40	40	40
ポリオールG	40	40	40	40	40
T C P P	10	10	10	10	10
S H - 1 9 3	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
水	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
T M H D A	0.45	0.45	0.45	0.45	0.45
H C F C - 1 4 1 b	17	20	23	26	29
ループラネットM-20S	156	156	156	156	156
イソシアネート指標	110	110	110	110	110
反応性					
C T (秒)	11	11	11	11	11
G T (秒)	51	51	54	58	58
フォームの物性					
自由発泡密度 (kg/m <sup>3</sup> )	27.4	26.1	24.6	23.6	22.6
-30°C × 24時間後の寸法安定性					
発泡方向に平行方向 (%)	0.11	0	0	0.14	大きい
発泡方向に垂直方向 (%)	-0.13	-0.13	0	-3.0	大きい
圧縮強度 (10%圧縮時) (kg/cm <sup>2</sup> )					
発泡方向に平行方向 (%)	1.68	1.62	1.31	1.31	1.17
発泡方向に垂直方向 (%)	0.43	0.41	0.38	0.31	0.25

【0060】

\* \* 【表2】

	比較例 1				
	1	2	3	4	5
原料配合(重量部)					
ポリオールF	50	50	50	50	50
ポリオールG	50	50	50	50	50
T C P P	10	10	10	10	10
S H - 1 9 3	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
水	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
T M H D A	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
H C F C - 1 4 1 b	20	23	26	29	32
ループラネットM-20S	162	162	162	162	162
イソシアネート指標	110	110	110	110	110
反応性					
C T (秒)	13	13	13	13	13
G T (秒)	50	54	54	56	57
フォームの物性					
自由発泡密度 (kg/m <sup>3</sup> )	29.1	27.8	26.4	25.1	24.0
-30°C × 24時間後の寸法安定性					
発泡方向に平行方向 (%)	0	0.18	0.13	大きい	大きい
発泡方向に垂直方向 (%)	0	-0.13	-0.90	大きい	大きい
圧縮強度 (10%圧縮時) (kg/cm <sup>2</sup> )					
発泡方向に平行方向 (%)	2.22	2.03	1.78	1.55	1.33
発泡方向に垂直方向 (%)	0.59	0.49	0.39	0.32	0.29

【0061】

【表3】

	比較例 II				
	1	2	3	4	5
原料配合(重量部)					
ポリオールC	20	20	20	20	20
ポリオールF	40	40	40	40	40
ポリオールG	40	40	40	40	40
T C P P	10	10	10	10	10
S H - 1 9 3	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
水	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
T M H D A	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6
H C F C - 1 4 1 b	17	20	23	26	29
ループラネットM-20S	156	156	156	156	156
イソシアネート指標	110	110	110	110	110
反応性					
C T (秒)	12	12	12	12	12
G T (秒)	47	49	50	52	53
フォームの物性					
自由発泡密度 (kg/m <sup>3</sup> )	28.4	27.1	25.8	24.6	23.5
-30°C × 24時間後の寸法安定性					
発泡方向に平行方向 (%)	0	0.15	0.12	0.12	大きい
発泡方向に垂直方向 (%)	0	-0.14	0	-0.62	大きい
圧縮強度 (10%圧縮時) (kg/cm <sup>2</sup> )					
発泡方向に平行方向 (%)	1.75	1.87	1.55	1.45	1.33
発泡方向に垂直方向 (%)	0.56	0.44	0.42	0.33	0.30

## 【0062】実施例II、比較例III 及びIV

表4及び表5に示す处方にて、同様に自由発泡フォームを製造した。この硬質フォームの製造において、反応性と得られたフォームの物性を表4及び表5に示す。また、実施例IIと比較例IIIについて、H C F C - 1 4 1 bの使用量と得られたフォームの密度との自由発泡フォームの密度との関係を図5に示すように、低密度効果は、ポリオールに付加するエチレンオキサイドの位置によつて異なり、本発明の効果が明らかである。

【0063】更に、湿熱下の寸法安定性についても、実施例IIによる硬質フォームが比較例III 及びIVに比べて改善されていることが明らかである。比較例IVは、全部がエチレンオキサイド付加物からなるポリオール組成物を用いるものであるが、反応性が高すぎて、反応の制御ができないうえ、湿熱寸法安定性が極めて悪い。

## 【0064】

## 【表4】

	実施例 II				
	1	2	3	4	5
原料配合(重量部)					
ボリオールB	20	20	20	20	20
ボリオールF	40	40	40	40	40
ボリオールG	40	40	40	40	40
T C P P	10	10	10	10	10
S H - 1 9 3	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
水	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
T M H D A	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
H C F C - 1 4 1 b	17	20	23	26	29
ループラネットM-20S	159	159	159	159	159
イソシアネート指標	110	110	110	110	110
反応性					
C T (秒)	9	9	9	9	9
G T (秒)	50	50	51	52	52
フォームの物性					
自由発泡密度 (kg/m <sup>3</sup> )	27.6	26.3	24.8	23.8	22.7
-30℃×24時間後の寸法安定性					
発泡方向に平行方向 (%)	0.09	0	0	0.14	大きい
発泡方向に垂直方向 (%)	-0.08	-0.08	0	-0.9	大きい
50℃・95%加湿×24時間後の寸法安定性					
発泡方向に平行方向 (%)	0.75	0.80	0.83	0.92	1.01
発泡方向に垂直方向 (%)	-0.95	-0.96	-1.11	-1.12	-1.19

【0065】

【表5】

原継配合(重量部)	実施例					比較例IV	
	1	2	3	4	5	1	2
ポリオールD	20	20	20	20	20	0	0
ポリオールE	0	0	0	0	0	20	20
ポリオールF	40	40	40	40	40	40	40
ポリオールG	40	40	40	40	40	40	40
TCPP	10	10	10	10	10	10	10
SH-193	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
水	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
TMHDA	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.1	0.1
HCFC-141b	17	20	23	26	29	17	20
ルアラネットM-20S	159	159	159	159	159	167	167
イソシアネート指揮	110	110	110	110	110	110	110
反応性							
CT(秒)	9	9	9	9	9	8	8
GT(秒)	46	48	49	52	52	27	30
フォームの物性							
自由発泡密度 (kg/m <sup>3</sup> )	29.0	27.6	26.1	24.8	23.5	25.1	23.5
-30°C×24時間後の寸法安定性 (%)	0	0	0	0	0	0.14	0.14
発泡方向に平行方向 (%)	0	0	-0.15	-0.17	-0.57	-0.57	-0.57
発泡方向に垂直方向 (%)	1.19	1.07	1.21	1.22	1.14	大さい	大さい
50°C・95%加温×24時間後の寸法安定性 (%)	-1.45	-1.43	-2.45	-2.09	-2.36	大さい	大さい
発泡方向に平行方向 (%)							
発泡方向に垂直方向 (%)							

## 【0066】実施例III

下記に示す処方(重量部)にてプレミックスを調製した。このプレミックスの粘度は25°Cにおいて85ミリパスカル・秒であつた。

ポリオールA	3.0
ポリオールH	4.0
ポリオールI	3.0
TCPP	1.5
SH-193	1.5
水	1.0

TEDA L-33 2.0

オクチル酸鉛(20%) 0.3

HCFC-141b 5.0

このプレミックスとミリオネットMR-100とを等容量部数を用い、ガスマー社製H-2000型スプレー発泡機にて5mm合板上にスプレー発泡を行なつた。得られたフォームは、すぐれた外観を有し、層間剥離やクラックは認められなかつた。フォームの物性も下に示すよう にすぐれたものであつた。

発泡層数	3
フォーム厚さ	120 mm
フォーム仕上がり密度	30.0 kg/m <sup>3</sup>
-30°C × 24時間後の寸法安定性	-0.37%
発泡方向に平行な方向	-0.22%
発泡方向に垂直の方向	2.56 kg/cm <sup>2</sup> (フ
接着強度	オーム破壊)
熱伝導率	0.0160 kcal/m·hr·°C
燃焼性 (JIS A-9512)	自己消火性 (40 秒、37mm)

【図面の簡単な説明】

\* 【図1】は、ポリオールAの赤外線吸収スペクトルである。

【図2】は、ポリオールAのプロトン核磁気共鳴スペクトルである。

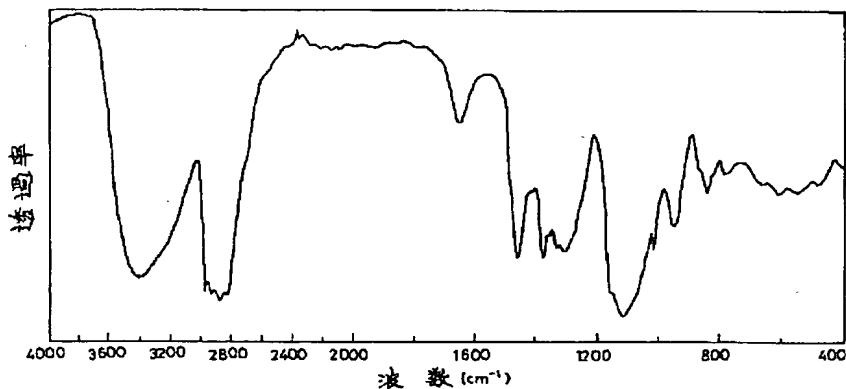
【図3】は、ポリオールAを無水トリフルオロ酢酸にてトリフルオロアセチル化してなるエステル化合物のプロトン核磁気共鳴スペクトルである。

【図4】は、実施例I、比較例I及び比較例IIについて、HCFC-141bの使用量と得られた自由発泡フォームの密度との関係を示すグラフである。

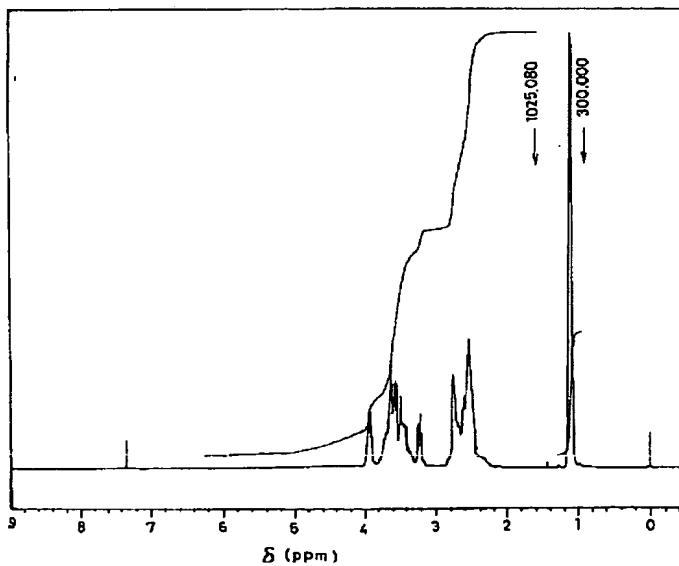
【図5】は、実施例II及び比較例IIIについて、HCFC-141bの使用量と得られた自由発泡フォームの密度との関係を示すグラフである。

\*

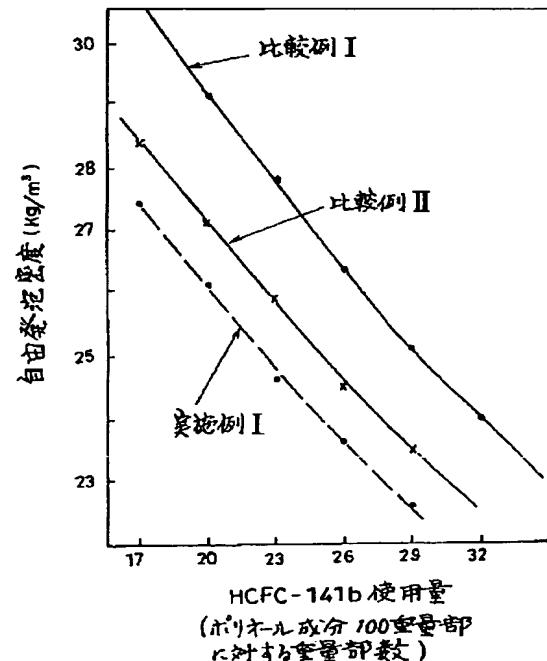
【図1】



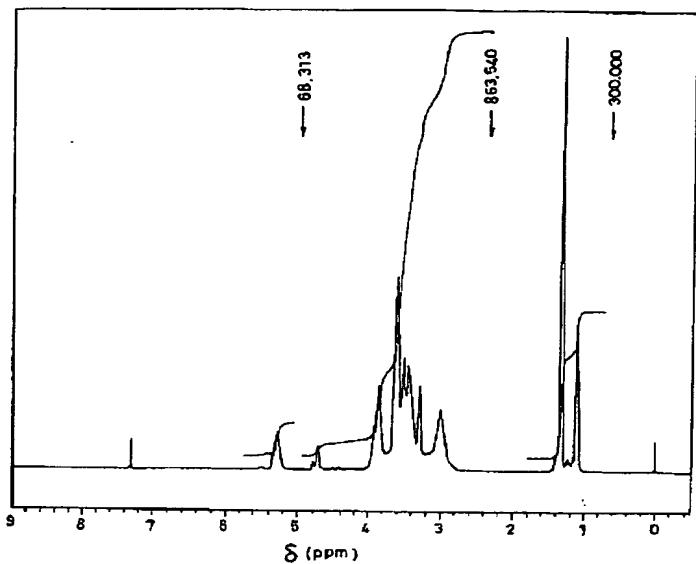
【図2】



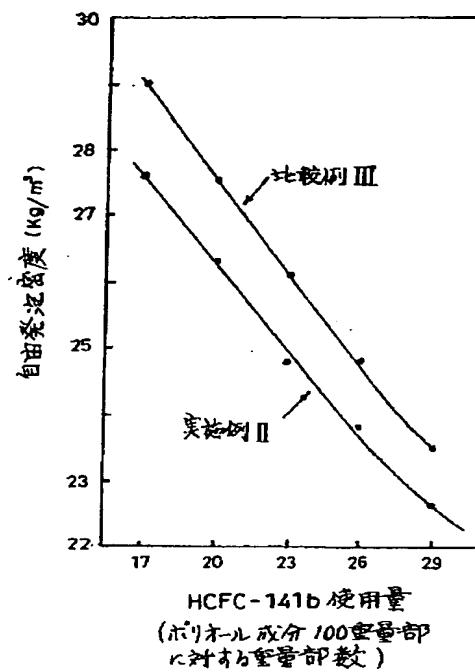
【図4】



【図3】



【図5】



フロントページの続き

(51) Int. Cl.<sup>6</sup>  
C 08 L 75:04

識別記号

府内整理番号

F I

技術表示箇所

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**